

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



AA

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : D01F 2/00, 1/10, C08J 5/18, C08L 1/02, A24D 3/10, 3/12 // C08L 1:02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63470
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00917	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. März 2000 (22.03.00)	
(30) Prioritätsdaten: 199 17 614.0 19. April 1999 (19.04.99) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Breitschei- dstrasse 97, D-07407 Rudolstadt (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÜTTNER, Reiner [DE/DE]; J.-Keppler-Strasse 24, D-07407 Rudolstadt (DE). CLAUSSEN, Frank [DE/DE]; Binswangerstrasse 6, D-07747 Jena (DE). KNOBELSDORF, Carmen [DE/DE]; Wöhlsdorfer Weg 34, D-07318 Saalfeld (DE). KRIEG, Marcus [DE/DE]; Brücknerstrasse 10, D-99423 Weimar (DE). TAEGER, Eberhard [DE/DE]; Ortsstrasse 26, D-07407 Weissbach (DE).	
(74) Anwalt: BRANDENBURG, Thomas; Frankfurter Strasse 68, D-53773 Hennef (DE).	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY ADOORBENT CELLULOSIC FORMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN MIT HOHEM ADOORBENTSVERMÖGEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing highly adsorbent cellulosic forms according to the dry-wet extrusion method by producing a solution of 5 to 20 mass % cellulose in a hydrous, tertiary amine oxide, extruding the solution, distorting the extrudate in a non-precipitating medium and precipitating the forms in an aqueous precipitation bath. The method is characterised in that a solution with 0.01 to 300 mass % in relation to the cellulose of at least one ion exchanger of particle size $\leq 100 \mu\text{m}$ is extruded. The resulting forms and the composite substances that are produced with said forms are characterised by an excellent adsorption capacity and adsorption rapidity. Said composite substances are suitable for use as filter material, e.g. for cigarette filters.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen nach dem Trocken-Nasseextrusionsverfahren durch Bilden einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen, tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper in einem wässrigen Fällbad, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung mit 0,01 bis 300 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens eines Ionenaustauschers einer Komgröße von $\leq 100 \mu\text{m}$ extrudiert. Die gebildeten Formkörper und die mit ihnen gebildeten Verbundstoffe zeichnen sich durch hohes Adsorptionsvermögen und hohe Adsorptionsgeschwindigkeit aus. Die Verbundstoffe eignen sich als Filtermaterial, z.B. für Zigarettenfilter.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Verfahren zur Herstellung von
cellulosischen Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Bilden einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper in einem wässrigen Fällbad. Die Erfindung betrifft auch einen Verbundstoff aus nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpern, insbesondere Fasern, und seine Verwendung als Filtermaterial.

Es ist bekannt, cellulosische Formkörper, insbesondere Fasern und Folien herzustellen, indem eine Lösung von Cellulose in Aminoxid-Hydrat, vorzugsweise in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat verformt und mit einem Nichtlösungsmittel für die Cellulose, vorzugsweise Wasser, koaguliert wird. Durch unterschiedliche Formgebung und gleichzeitige Orientierung der Cellulosemoleküle erhält man Produkte mit vielfältiger Anwendbarkeit in textilen und technischen Einsatzgebieten.

In EP 0 789 790 ist die Herstellung von Formkörpern mit Anionenaustauscheigenschaften nach dem Aminoxid-Verfahren beschrieben. Diese Austauscheigenschaften werden dadurch erreicht, daß die Cellulose 0,02 bis 30 Masse-% eines Polyalkylenimins enthält. Diese Formkörper haben nur eine geringe Basizität und das Adsorptionsvermögen ist auf Anionen beschränkt. Durch die begrenzte Aufnahmefähigkeit der Spinnlösung für das in der Lösung lösliche Polyethyleniminderivat hat der gebildete Formkörper auch nur eine entsprechend begrenzte Austauschkapazität.

Aus WO 95/35044 ist ein Zigarettenfilter aus einem Faserverbundstoff mit Lyocell-Stapelfasern bekannt. Dieser Filter dient zur Entfernung von Teer und Feststoffteilchen aus dem Rauchstrom. Das Filtermaterial enthält

- 2 -

keine Gruppen, die zur Adsorption von Ionen oder polaren Molekülen befähigt sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen gegenüber polaren oder elektrisch geladenen Molekülen oder Ionen zu schaffen. Des weiteren soll ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Fasern und Folien geschaffen werden, die aufgrund ihres hohen Adsorptionsvermögens zur Herstellung von Filtermaterial geeignet sind. Schließlich soll auch ein Verbundstoff aus diesen Formkörpern geschaffen werden, der als Filtermaterial in Zigaretten, Haushaltmaschinen und in anderen Anwendungsbereichen einsetzbar ist. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Lösung mit 0,01 bis 300 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens eines Ionenaustauschers einer Kongröße von

$\leq 100 \mu\text{m}$ extrudiert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die in den hergestellten Formkörpern eingelagerten Ionenaustauscher für die aus wässrigen Lösungen, Gasen oder Dämpfen zu adsorbierenden Ionen und/oder polaren Moleküle sehr gut zugänglich sind, obwohl die Einbettung aktiver Substanzen in Matrices im allgemeinen mit einer Aktivitätsminderung dieser Substanzen einhergeht. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper eine deutlich höhere Adsorptionsgeschwindigkeit zeigen als die gleichen Ionenaustauscher in der üblichen Perlform. Die Adsorptionskapazität ist abhängig vom Gehalt der in die Cellulosematrix physikalisch eingelagerten Menganteile des Ionenaustauschers. Beispielsweise hat der erfindungsgemäße Formkörper, bestehend aus gleichen Gewichtsteilen Cellulose und Ionenaustauscher eine Adsorptionskapazität, die mit dem handelsüblichen Ionenaustauscher in Perlform mit etwa 50% Wassergehalt vergleichbar ist.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die zur Extrusion eingesetzte Lösung 1 bis 200 Masse-%, vorzugsweise 10 bis 150 Masse-%, bezogen auf Cellulose, des Ionenaustauschers. Besonders

- 3 -

bevorzugt werden Lösungen, die bezogen auf Cellulose 70 bis 100 Masse-% Ionenaustauscher enthalten.

Vorzugsweise liegt die Korngröße der Ionenaustauscher in dem Bereich $\leq 25 \mu\text{m}$, insbesondere in dem Bereich $\leq 15 \mu\text{m}$. Es können handelsübliche Ionenaustauscher eingesetzt werden, deren Korngröße jedoch im allgemeinen weit oberhalb des erfindungsgemäßen Bereiches liegt. Die für die Einarbeitung in die Lösung erforderliche Korngröße erreicht man durch die Aufmahlung der handelsüblichen, z.B. perlförmigen Ionenaustauscher. Zweckmäßigerweise stellt man die Korngröße der Ionenaustauscher durch Mahlung und Sichtung in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit Turboplex-Feinsichtung ein.

Bevorzugt haben die Ionenaustauscher eine Polystyrol- oder Polyacrylatharzbasis. Insbesondere können die Harze sauer oder basisch derivatisierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymerharze oder Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymerharze sein. Grundsätzlich können auch andere Trägermaterialien für die Austauschgruppen zum Einsatz kommen, wie z.B. Cellulose.

Die Bildung der mit dem Ionenaustauscher beladenen, extrudierbaren Lösung kann in verschiedenen Ausführungsformen erfolgen. Bei einer Ausführungsform dispergiert man den Ionenaustauscher in der bereits gebildeten Celluloselösung. Bei einer weiteren Ausführungsform bildet man zunächst eine Mischung aus Cellulose, Aminoxid und Wasser, stellt eine Suspension des Ionenaustauschers in Wasser her und setzt die Suspension der genannten Mischung zu und überführt diese durch Abdestillieren von Wasser in die Celluloselösung. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Bildung der Suspension des feinteiligen Ionenaustauschers in dem Wasser leichter möglich ist als die Dispergierung in der gebildeten Celluloselösung. Nötigenfalls kann die Suspendierung in Wasser durch Zugabe eines Tensids unterstützt werden.

Bei einer dritten Ausführungsform suspendiert man die Cellulose und den Ionenaustauscher in einer Mischung aus Aminoxid und Wasser und bildet dann aus der Suspension durch Wasserverdampfung bis zur Monohydratstufe die Lösung der Cellulose. In allen drei Fällen kann der Ionenaustauscher

mehrere verschiedene Ionenaustauscher, insbesondere wenigstens einen Anionenaustauscher und wenigstens einen Kationenaustauscher umfassen. Der Ionenaustauscher ist in der Celluloselösung unlöslich und wird bei der Ausfällung der Cellulose in diese eingelagert, wobei eine solche Struktur entsteht, daß der Austauscher für die zu adsorbierenden Stoffe zugänglich bleibt.

Im allgemeinen stellt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Fasern, Filamente oder Folien her. Es kann mit runden oder profilierten Düsenlochbohrungen, Hohldüsen oder Schlitzdüsen gearbeitet werden. Das bevorzugte Lösungsmittel im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat.

Der ausgefällte Formkörper wird anschließend zur Entfernung des Aminoxids mit Wasser gewaschen, nachbehandelt und getrocknet. Die Nachbehandlung erfolgt zweckmäßig mit geeigneten Elektrolyten, um die austauschfähigen Gruppen des in die Cellulosematrix eingelagerten Austauschers zu regenerieren.

Durch die Aufmahlung und Dispergierung der Ionenaustauscher in der Extrusionslösung können Formkörper, insbesondere Fasern, Filamente oder Folien geschaffen werden, die in Abhängigkeit von den austauschfähigen Gruppen des Ionenaustauschers viele unterschiedliche Adsorberfunktionen ausüben können. So kann z.B. durch Dispergieren eines stark basischen Anionenaustauschers mit quarternären Ammoniumgruppen in den aktiven Gruppen $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{(+)}\text{Cl}^{(-)}$ ein Formkörper erzeugt werden, der zur selektiven Entfernung von Nitrationen aus wässrigen Medien geeignet ist. Wird ein schwach basischer Ionenaustauscher mit primären Aminogruppen und zusätzlich ein schwach oder stark saurer Kationenaustauscher auf der Basis von Polyacrylat oder Styrolsulfonsäure/Divinylbenzol in der Natriumform in den cellullosischen Formkörper eingebracht, so adsorbiert ein hieraus hergestellter Filter z.B. aus Zigarettenrauchgasen einerseits polare Bestandteile, wie die ziliartoxischen Aldehyde (Formaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Acetaldehyd u.a.) und die flüchtigen Phenole, und andererseits die giftigen basischen Rauchbestandteile, wie Ammoniak, aromatische Amine, Hydrazinderivate, sowie die toxischen sauren Rauchbestandteile, wie Blausäure, Salpetersäure u.a.

- 5 -

Durch Dispergieren eines schwach sauren Kationenaustauschers auf Polyacrylharzbasis mit Carboxylgruppen in der Lösung ergeben sich Formkörper, die sich zur Beseitigung der temporären Härte und von Schwermetallionen aus Wasser eignen. Letzteres kann auch sehr selektiv für eine Reihe von Schwermetall- bzw. Übergangsmetallionen durch Einlagerung von schwach sauren, chelatbildenden Iminodiacetatgruppen-haltigen Ionenaustauschern in die Cellulosematrix erfolgen.

Die Aufgabe wird ferner durch einen Verbundstoff, insbesondere als Tow, Vlies, Papier oder Filz, gelöst, der wenigstens teilweise aus nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Fasern besteht. Dieser Verbundstoff kann gänzlich aus erfindungsgemäß hergestellten, mit Ionenaustauschern beladenen Lyocellfasern bestehen. Der Verbundstoff kann auch auf Basis einer Mischung von mit unterschiedlichen Ionenaustauschern (Kationenaustauschern und Anionenaustauschern) modifizierten cellullosischen Fasern bestehen, wobei ein Verbundstoff mit ähnlichen Wirkungen erhalten wird, wie wenn ein Fasermaterial mit zwei oder mehr unterschiedlichen Ionenaustauschern beladen wird. Schließlich ist es auch möglich, einen Verbundstoff aus erfindungsgemäß mit Ionenaustauschern beladenen Fasern sowie aus normalen Lyocellfasern oder anderen Fasern, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Zellstoff, in einem Naßvliesprozess herzustellen, wodurch man Vliestoffe mit abstufbaren Filtereffizienzen erhält. Unter dem oben genannten Tow ist ein gekräuseltes Faserband aus vielen Einzelfilamenten zu verstehen.

Der erfindungsgemäße Verbundstoff eignet sich zur Verwendung als Filtermaterial zur Entfernung von Ionen und polaren Verbindungen aus Lösungen, Gasen und Dämpfen. Der Verwendungsbereich umfaßt insbesondere Filter für Zigaretten, Haushaltsmaschinen usw. für die Entfernung von giftigen oder störenden anorganischen oder organischen Ionen und Molekülen, wie z.B. Nitrat-, Nitrit- und Bicarbonatanionen, Schwermetallkationen, sauren oder basischen organischen Verbindungen, polaren organischen Verbindungen, wie Aldehyden und Ketonen. Der Schwerpunkt liegt anders als bei dem Filter nach WO 95/35044 in der Adsorption von molekulardispersen, insbesondere giftigen Bestandteilen, die durch austauscherfreie Lyocellfasern nicht zurückgehal-

ten werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Ionenaustauscher sind feste Substanzen, die in der Cellulosematrix nur eingelagert, nicht aber gelöst werden. Es bestehen daher für diese Ionenaustauscher mengenmäßig keine durch die Löslichkeit in der Spinn- bzw. Extrusionslösung vorgegebenen mengenmäßigen Beschränkungen.

Zur weiteren Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der für die Verwendung der Verfahrensprodukte relevanten Eigenschaften dienen die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Einer 9 Masse-%-igen Cellulolösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiger nitratselektiver stark basischer Anionenaustauscher auf der Basis eines makroporösen Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form und einer Korngröße $\leq 15 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 100 Masse-%, bezogen auf den Celluloseanteil, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird in einem Kneter homogenisiert und bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Spinddüse mit 150 Loch gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 20 m/min. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt, um das N-Methylmorpholin-N-oxid zu entfernen. Danach wird der Faden durch eine 1%-ige wässrige Kochsalzlösung geführt, um die Chloridform des eingelagerten Ionenaustauermaterials vollständig zu generieren. Der Faden wird in Stapel von 6 mm geschnitten, bei ca. 80°C getrocknet oder schleuderfeucht belassen. Die Fasern haben einen Titer von 1,78 tex, eine Dehnung von 21,1 % und eine Reißkraft von 11,6 cN/tex. Die Totalkapazität nach DIN 54402 in wässriger Lösung beträgt 1,3 mmol/g Faser.

Es wurde die Geschwindigkeit der Adsorption von Nitrationen aus wässriger Lösung unter Benutzung der erhaltenen Fasern als Adsorptionsmittel bestimmt. Zum Vergleich wurde die Adsorption der Nitrationen aus der gleichen Lösung mit dem in diesem Beispiel eingesetzten Anionenaustauscher, jedoch in Perlform mit einer effektiven Korngröße $\geq 430 \mu\text{m}$ und einer mittleren Korngröße von 600 bis 800 μm durchgeführt. Die Figur zeigt die unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten der perlörmigen Ionenaustauscher und der erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscherfasern.

- 7 -

Beispiel 2

Einer Cellulosemasche in 60%-igem wässrigen N-Methylmorpholin-N-oxid wird eine wässrige Suspension eines stark basischen Anionenaustauschers auf der Basis eines gelförmigen Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form und eines schwach sauren, makroporösen Kationentauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit chelatbildenden Iminodiessigsäure-Gruppen in einer solchen Konzentration zugegeben, daß die Spinnlösung 9 Masse-% Cellulose und bezogen auf diese Cellulosemenge 99 Masse-% Anionentauscher und 1 Masse-% Kationentauscher enthält. Die Korngröße der suspendierten Ionentauscher ist $\leq 15 \mu\text{m}$. Nach dem Abdestillieren des Wassers bis zum N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat und dem Auflösen der Cellulose wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 versponnen. Die Fasern haben einen Titer von 1,27 tex, eine Dehnung von 24,8% und eine Reißkraft von 9,9 cN/tex. Die Totalkapazität nach DIN 54402 in wässriger Lösung beträgt 1,3 mmol/g Faser. Zusätzlich werden selektiv Schwermetallionen wie z. B. Kupfer und Blei mit einer Kapazität von 0,01 mmol/g Faser gebunden.

Beispiel 3

Einer Cellulosemasche in 60%-igem N-Methylmorpholin-N-oxid wird eine wässrige Suspension eines schwach sauren makroporösen Kationentauschers auf der Basis von vernetzten Polyacrylat in der Natrium-Form in einer solchen Konzentration zugegeben, daß die Spinnlösung 10 Masse-% Cellulose und bezogen auf den Celluloseanteil 70 Masse-% des Kationentauschers enthält. Die Korngröße des suspendierten Ionentauschers lag bei $\leq 15 \mu\text{m}$. Nach dem Abdestillieren des Wassers bis zum NMMNO-Monohydrat und der Auflösung der Cellulose wird die Spinnlösung nach Beispiel 1 versponnen. Nach dem Auswaschen des N-Methylmorpholin-N-oxid erfolgt die Regenerierung der Natrium-Form des Kationentauschers in die H⁺-Form mit verdünnter Schwefelsäure. Der Faden wird in Stapel von 6 mm geschnitten, bei ca. 80°C getrocknet oder schleuderfeucht belassen. Die Fasern haben einen Titer von 1,45 tex, eine Dehnung von 25% und eine Reißkraft von 7,65 cN/tex. Die Ionentauscherfasern besitzen eine Totalkapazität nach DIN 54402 von 4,3 mmol/g Faser in wässriger Lösung.

Beispiel 4

Spinnlösung hergestellt nach Beispiel 1, wird bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Schlitzdüse zu einer Folie mit einer Dicke von ca. 40 μm im getrockneten Zustand verformt. Der Düsenschlitz hatte eine Länge von 62,8 mm und der Abstand der Düse zum wässrigen Fällbad betrug 10 mm. Die aus der Düse austretende Folie wurde nach der Luftstrecke durch 2 Wasserbäder von 6 m Länge geführt und aufgewickelt. Die Trocknung der Folie erfolgte bei 60°C. Die Totalkapazität dieser Folie lag bei 1,25 mmol/g Folie.

- 8 -

Beispiel 5

Einer 9 Masse-%-igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiger schwach basischer Anionentauscher auf der Basis eines makroporösen Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit primären Aminogruppen und einer Korngröße $\leq 15 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 60 Masse-% bezogen auf den Celluloseanteil zugesetzt. Diese Spinnlösung wird in einem Kneter homogenisiert und bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Spinndüse mit 150 Loch gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 20 m/min. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt, um das N-Methylmorpholin-N-oxid zu entfernen. Der Faden wird in Stapel von 6 mm geschnitten und schleuderfeucht belassen. Die Fasern haben einen Titer von 1,0 tex, eine Dehnung von 21% und eine Reißkraft von 17,0 cN/tex. Diese Faser wird mit 25% einer fibrillierten Lyocellfaser mit einem Titer von 1,7 dtex und 25% einer Faser aus Beispiel 3 gemischt und in einer Naßvliesanlage zu einem Vlies mit einem Flächengewicht von 30 g/m² verarbeitet. Filterversuche mit diesem Vlies an Zigarettenrauch zeigten eine Filtereffizienz für gesamtflüchtige Aldehyde von 51%, für Cyanwasserstoffe von 70% und für Ammoniak von 65%.

Beispiel 6

Einer 9 Masse-%-igen Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wird ein pulverförmiger schwach basischer Anionentauscher auf der Basis eines makroporösen Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit primären Aminogruppen und einer Korngröße $\leq 15 \mu\text{m}$ in einem Gewichtsanteil von 100 Masse-%, bezogen auf den Celluloseanteil, zugesetzt. Diese Spinnlösung wird in einem Kneter homogenisiert und bei einer Temperatur von ca. 90°C durch eine Spinndüse mit 150 Loch gesponnen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 20 m/min. Der multifile Faden wird durch mehrere Waschbäder geführt, um das N-Methylmorpholin-N-oxid zu entfernen. Der Faden wird in Stapel von 6 mm geschnitten und schleuderfeucht belassen. Die Fasern haben einen Titer von 1,1 tex, eine Dehnung von 23% und eine Reißkraft von 12,5 cN/tex. Diese Faser wird zu gleichen Teilen mit einer fibrillierten Lyocellfaser mit einem Titer von 1,7 dtex und gleicher Stapellänge gemischt und in einer Naßvliesanlage zu einem Vlies mit einem Flächengewicht von 30 g/m² verarbeitet. Dieses Vlies hat eine Totalkapazität nach DIN 54402 in wässriger Lösung von 1,0 mmol/g Vlies. Filterversuche mit diesem Vlies an Zigarettenrauch zeigten eine Filtereffizienz für gesamtflüchtige Aldehyde von 72% und für Cyanwasserstoff von 55%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellullosischen Formkörpern mit hohem Adsorptionsvermögen nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Bilden einer Lösung von 5 bis 20 Masse-% Cellulose in einem wasserhaltigen, tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung, Verziehen des Extrudats in einem nicht ausfällenden Medium und Ausfällen der Formkörper in einem wässrigen Fällbad, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung mit 0,01 bis 300 Masse-%, bezogen auf Cellulose, wenigstens eines Ionenaustauschers einer Korngröße von $\leq 100 \mu\text{m}$ extrudiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 1 bis 200 Masse-%, vorzugsweise 10 bis 150 Masse-%, bezogen auf Cellulose, des Ionenaustauschers enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Ionenaustauscher in dem Bereich $\leq 25 \mu\text{m}$ liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscher eine Polystyrol- oder Polyacrylatharzbasis haben.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ionenaustauscher in der Celluloselösung dispergiert.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus Cellulose Aminoxid und Wasser bildet, den Ionenaustauscher in Wasser suspendiert, die Suspension der Mischung zusetzt und diese durch Abdestillieren von Wasser in die Lösung überführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose und den Ionenaustauscher in einer Mischung aus Amin-

- 10 -

oxid und Wasser suspendiert und aus der Suspension durch Wasserverdampfung die Lösung der Cellulose bildet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung wenigstens einen Anionenaustauscher und wenigstens einen Kationenaustauscher enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Fasern, Filamente oder Folien herstellt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat bildet.

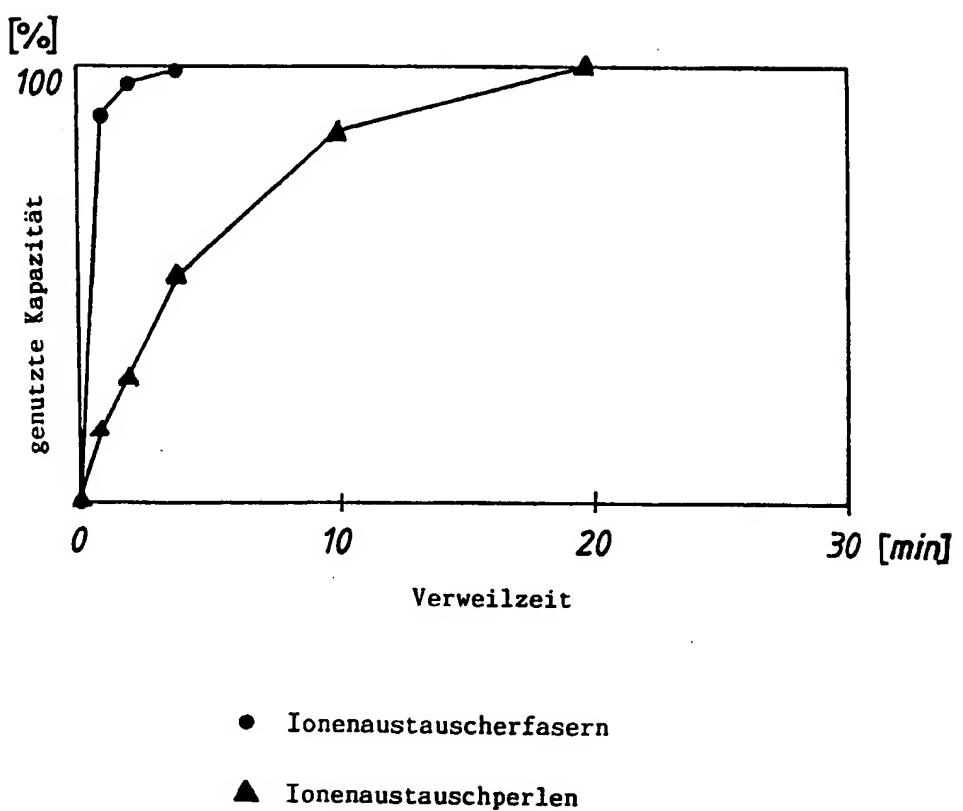
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgefällten Formkörper wäscht und die austauschfähigen Gruppen durch Behandlung mit geeigneten Elektrolyten regeneriert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Korngröße der Ionenaustauscher durch Mahlung und Sichtung in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit Turboplex-Feinsichtung einstellt.

13. Verbundstoff, insbesondere Tow, Vlies, Papier oder Filz, der wenigstens teilweise aus nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten Fasern besteht.

14. Verwendung des Verbundstoffs nach Anspruch 13 als Filter zur Entfernung von Ionen oder/und polaren Verbindungen aus Lösungen, Gasen und Dämpfen.

15. Verwendung nach Anspruch 14 als Filter in Zigaretten oder Haushaltsmaschinen.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 00/00917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7	D01F2/00	D01F1/10	C08J5/18	C08L1/02
	A24D3/12		//C08L1:02	A24D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F C08J C08L A24D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 14451 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTILMEISTER FRANK (DE); MICHELS CHRIST) 17 May 1996 (1996-05-17) the whole document & EP 0 789 790 A 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application ---	1-15
Y	US 2 754 829 A (HESS H V) 17 July 1956 (1956-07-17) the whole document ---	1-15
Y	DE 256 959 C (BRITISH-AMERICAN TOBACCO CO LTD) 2 January 1976 (1976-01-02) the whole document ---	1-15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 August 2000

17/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 00/00917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 14398 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ; WOODINGS CALVIN ROGER (GB)) 1 June 1995 (1995-06-01) the whole document ---	1-15
Y	WO 95 35043 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ; WOODINGS CALVIN ROGER (GB)) 28 December 1995 (1995-12-28) the whole document ---	1-15
Y	WO 95 35044 A (WOODINGS CALVIN ROGER ; COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD (GB); EDWARD) 28 December 1995 (1995-12-28) cited in the application the whole document ---	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1998-306389 XP002144354 & JP 10 110325 A (KOHJIN CO LTD), 28 April 1998 (1998-04-28) abstract ---	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199116 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1991-113477 XP002144355 & JP 03 054234 A (DAIWABO CREATE CO LTD), 8 March 1991 (1991-03-08) abstract -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9614451	A 17-05-1996	DE 4439149 A DE 19501290 A DE 19507990 A AT 176010 T CA 2204412 A DE 59504933 D EP 0789790 A US 5792399 A		09-05-1996 25-07-1996 02-10-1996 15-02-1999 17-05-1996 04-03-1999 20-08-1997 11-08-1998
US 2754829	A 17-07-1956	BE 501402 A FR 1033680 A GB 695046 A		15-07-1953
DE 256959	C	NONE		
WO 9514398	A 01-06-1995	AT 164493 T AU 678652 B AU 1074195 A BR 9408171 A CA 2177496 A CN 1136267 A DE 69409397 D DE 69409397 T EP 0731651 A ES 2115349 T FI 962234 A HU 75903 A JP 9505473 T NO 962108 A PL 314687 A RU 2106790 C TR 27997 A US 5671757 A ZA 9409106 A		15-04-1998 05-06-1997 13-06-1995 26-08-1997 01-06-1995 20-11-1996 07-05-1998 01-10-1998 18-09-1996 16-06-1998 28-05-1996 28-05-1997 03-06-1997 23-05-1996 16-09-1996 20-03-1998 16-11-1995 30-09-1997 21-07-1995
WO 9535043	A 28-12-1995	AT 173381 T AT 185686 T AU 2744895 A AU 3270295 A BR 9508060 A BR 9508070 A CN 1150746 A CN 1151107 A CZ 9603716 A CZ 9603718 A DE 69506107 D DE 69512906 D EP 0766519 A EP 0758853 A FI 965076 A FI 965077 A JP 10501416 T JP 10501975 T RU 2130279 C SK 161996 A SK 162096 A WO 9535044 A US 5738119 A		15-12-1998 15-11-1999 15-01-1996 15-01-1996 18-11-1997 12-08-1997 28-05-1997 04-06-1997 16-04-1997 15-10-1997 24-12-1998 25-11-1999 09-04-1997 26-02-1997 17-12-1996 17-12-1996 10-02-1998 24-02-1998 20-05-1999 10-09-1997 08-10-1997 28-12-1995 14-04-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/DE 00/00917	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9535043	A	US	5839448 A	24-11-1998
WO 9535044	A	28-12-1995	AT 173381 T AT 185686 T AU 2744895 A AU 3270295 A BR 9508060 A BR 9508070 A CN 1150746 A CN 1151107 A CZ 9603716 A CZ 9603718 A DE 69506107 D DE 69512906 D EP 0766519 A EP 0758853 A FI 965076 A FI 965077 A WO 9535043 A JP 10501416 T JP 10501975 T RU 2130279 C SK 161996 A SK 162096 A US 5738119 A US 5839448 A	15-12-1998 15-11-1999 15-01-1996 15-01-1996 18-11-1997 12-08-1997 28-05-1997 04-06-1997 16-04-1997 15-10-1997 24-12-1998 25-11-1999 09-04-1997 26-02-1997 17-12-1996 17-12-1996 28-12-1995 10-02-1998 24-02-1998 20-05-1999 10-09-1997 08-10-1997 14-04-1998 24-11-1998
JP 10110325	A	28-04-1998	NONE	
JP 3054234	A	08-03-1991	JP 2520321 B	31-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 00/00917

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D01F2/00 D01F1/10 C08J5/18 C08L1/02 A24D3/10 A24D3/12 //C08L1:02				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D01F C08J C08L A24D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.		
Y	WO 96 14451 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTILMEISTER FRANK (DE); MICHELS CHRIST) 17. Mai 1996 (1996-05-17) das ganze Dokument & EP 0 789 790 A 20. August 1997 (1997-08-20) in der Anmeldung erwähnt	1-15		
	US 2 754 829 A (HESS H V) 17. Juli 1956 (1956-07-17) das ganze Dokument	1-15		
	DE 256 959 C (BRITISH-AMERICAN TOBACCO CO LTD) 2. Januar 1976 (1976-01-02) das ganze Dokument	1-15		
		-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. August 2000		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/08/2000		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Tarrida Torrell, J		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 00/00917

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 14398 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ;WOODINGS CALVIN ROGER (GB)) 1. Juni 1995 (1995-06-01) das ganze Dokument ---	1-15
Y	WO 95 35043 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ;WOODINGS CALVIN ROGER (GB)) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) das ganze Dokument ---	1-15
Y	WO 95 35044 A (WOODINGS CALVIN ROGER ;COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD (GB); EDWARD) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1998-306389 XP002144354 & JP 10 110325 A (KOHJIN CO LTD), 28. April 1998 (1998-04-28) Zusammenfassung ---	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199116 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1991-113477 XP002144355 & JP 03 054234 A (DAIWABO CREATE CO LTD), 8. März 1991 (1991-03-08) Zusammenfassung -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9614451	A	17-05-1996	DE 4439149 A DE 19501290 A DE 19507990 A AT 176010 T CA 2204412 A DE 59504933 D EP 0789790 A US 5792399 A	09-05-1996 25-07-1996 02-10-1996 15-02-1999 17-05-1996 04-03-1999 20-08-1997 11-08-1998
US 2754829	A	17-07-1956	BE 501402 A FR 1033680 A GB 695046 A	15-07-1953
DE 256959	C		KEINE	
WO 9514398	A	01-06-1995	AT 164493 T AU 678652 B AU 1074195 A BR 9408171 A CA 2177496 A CN 1136267 A DE 69409397 D DE 69409397 T EP 0731651 A ES 2115349 T FI 962234 A HU 75903 A JP 9505473 T NO 962108 A PL 314687 A RU 2106790 C TR 27997 A US 5671757 A ZA 9409106 A	15-04-1998 05-06-1997 13-06-1995 26-08-1997 01-06-1995 20-11-1996 07-05-1998 01-10-1998 18-09-1996 16-06-1998 28-05-1996 28-05-1997 03-06-1997 23-05-1996 16-09-1996 20-03-1998 16-11-1995 30-09-1997 21-07-1995
WO 9535043	A	28-12-1995	AT 173381 T AT 185686 T AU 2744895 A AU 3270295 A BR 9508060 A BR 9508070 A CN 1150746 A CN 1151107 A CZ 9603716 A CZ 9603718 A DE 69506107 D DE 69512906 D EP 0766519 A EP 0758853 A FI 965076 A FI 965077 A JP 10501416 T JP 10501975 T RU 2130279 C SK 161996 A SK 162096 A WO 9535044 A US 5738119 A	15-12-1998 15-11-1999 15-01-1996 15-01-1996 18-11-1997 12-08-1997 28-05-1997 04-06-1997 16-04-1997 15-10-1997 24-12-1998 25-11-1999 09-04-1997 26-02-1997 17-12-1996 17-12-1996 10-02-1998 24-02-1998 20-05-1999 10-09-1997 08-10-1997 28-12-1995 14-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/DE 00/00917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9535043 A		US	5839448 A	24-11-1998
WO 9535044 A	28-12-1995	AT	173381 T	15-12-1998
		AT	185686 T	15-11-1999
		AU	2744895 A	15-01-1996
		AU	3270295 A	15-01-1996
		BR	9508060 A	18-11-1997
		BR	9508070 A	12-08-1997
		CN	1150746 A	28-05-1997
		CN	1151107 A	04-06-1997
		CZ	9603716 A	16-04-1997
		CZ	9603718 A	15-10-1997
		DE	69506107 D	24-12-1998
		DE	69512906 D	25-11-1999
		EP	0766519 A	09-04-1997
		EP	0758853 A	26-02-1997
		FI	965076 A	17-12-1996
		FI	965077 A	17-12-1996
		WO	9535043 A	28-12-1995
		JP	10501416 T	10-02-1998
		JP	10501975 T	24-02-1998
		RU	2130279 C	20-05-1999
		SK	161996 A	10-09-1997
		SK	162096 A	08-10-1997
		US	5738119 A	14-04-1998
		US	5839448 A	24-11-1998
JP 10110325 A	28-04-1998	KEINE		
JP 3054234 A	08-03-1991	JP	2520321 B	31-07-1996